

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA

**Síntesis y caracterización de compuestos de
coordinación con bencenosulfonato**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Químico

AUTOR

Mario CERONI GALLOSO

ASESOR

Abilio ANAYA PAJUELO

Lima - Perú

1991

DEDICATORIA :

A MIS PADRES

p. 08-92

AGRADECIMIENTO:

A MI ASESOR DE TESIS M.C.Q. ABILIO ANAYA PAJUELO

AL DOCTOR R.P. KORSWAGEN E. (P.U. CATOLICA DEL PERU)

A M.C.Q. NADIA GAMBOA F. (P.U. CATOLICA DEL PERU)

AL Sr. PASTOR LOPEZ CORDOVA (ACITEQ U.N.M. SAN MARCOS)

AL TECNICO JUVEL MEJIA (U.N.M. SAN MARCOS)

GLOSARIO

<i>BS</i> ó $O_2SC_6H_5$	ión bencenosulfinato
<i>TS</i>	ión toluensulfinato
<i>PPh_3</i>	trifenilfosfina
<i>en</i>	etilendiamina
<i>bipi</i>	2,2-dipiridilo
<i>fen</i>	1,10-fenantrolina
<i>pi</i>	piridina
<i>NC</i>	número de coordinación
<i>IR</i>	infrarrojo
<i>Oh</i>	octaédrico
<i>Cp</i>	cuadrado plano
<i>PC</i>	pirámide cuadrada
<i>Bpt</i>	bipirámide tririgonal

INDICE

	<i>Página</i>
A. <u>RESUMEN</u>	6
B. <u>INTRODUCCION</u>	7
C. <u>PARTE TEORICA</u>	
C.1. <u>SINTESIS DE COMPLEJOS CON SULFINATOS</u>	10
C.2. <u>COORDINACION Y CARACTERIZACION DE COMPLEJOS</u> <u>CON SULFINATO</u>	15
D. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
D.1. <u>MATERIALES Y REACTIVOS</u>	19
D.2. <u>SINTESIS DE DIACUOBIS(BENCENOSULFINATO)NIQUEL(II)</u>	20
D.3. <u>SINTESIS DE BIS(BENCENOSULFINATO)NIQUEL(II)</u>	20
D.4. <u>SINTESIS DE ACUOTRIS(BENCENOSULFINATO)LANTANO(III)</u>	21
D.5. <u>SINTESIS DE BENCENOSULFINATO DE MERCURIO(I)</u>	21
E. <u>DISCUSION</u>	23
F. <u>CONCLUSIONES</u>	33
G. <u>RECOMENDACIONES</u>	35
H. <u>APENDICE</u>	36
I. <u>REFERENCIAS</u>	53

A. RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se han sintetizado los siguientes complejos :

1 Diacuobis(bencenosulfinato)níquel(II).

2 Bis(bencenosulfinato)níquel(II).

3 Acuotris(bencenosulfinato)lantano(III).

Además se ha sintetizado el compuesto iónico siguiente:

4 Bencenosulfinato de mercurio(I)

Los compuestos 1, 2, y 4 se han caracterizado por espectroscopía infrarroja.

El compuesto $Ni(O_2SC_6H_5)_2(H_2O)_2$ octaédrico, es un complejo O,O'-sulfinato ; no es nuevo, pero la síntesis se ha llevado a cabo por otro método no reportado. En esta nueva ruta sintética, el compuesto se obtuvo por reflujo de $NiCl_2(PPh_3)_2$ con bencenosulfinato de sodio en etanol/ CCl_4 .

Por disociación térmica del compuesto anterior (1) se obtiene el compuesto cuadrado plano $Ni(O_2SC_6H_5)_2$.

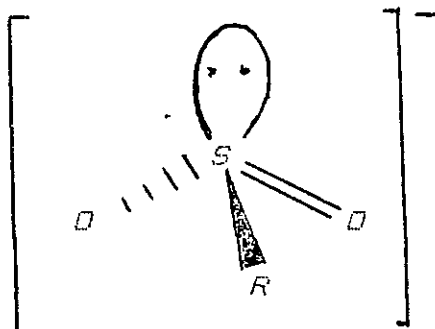
El compuesto $La(O_2SC_6H_5)_3(H_2O)_n$ (n podría ser igual o mayor que 2) no reportado en la literatura, es un sulfinato coordinado vía O,O', se obtuvo por reacción en solución acuosa de nitrato de lantano con un exceso de bencenosulfinato de sodio.

El bencenosulfinato de mercurio (I); $(Hg_2(H_2O)_2)(O_2SC_6H_5)_2$, cuyo aislamiento no había sido reportado anteriormente, es un compuesto iónico. Se sintetizó en un ambiente aislado de la luz solar, por reacción de nitrato de mercurio(I) y bencenosulfinato de sodio en una mezcla de etanol/tetracloruro de carbono.

B. INTRODUCCION

Los sulfinatos son compuestos importantes a nivel industrial. Son empleados en la copolimerización de butadieno y estireno, en polimerizaciones redox de acetato de vinilo¹. El compuesto bencenosulfinato de plata² es un agente bactericida, otras sales son empleadas para modificar el crecimiento de algunas plantas³, muchos sirven como catalizadores de reacciones orgánicas⁴, por ejemplo el S-sulfinato de paladio en la arilación de Heck⁵.

El ligando sulfinato es tridentado:



(R= aril ó alquí)

tiene la ventaja de ser muy versátil ya que puede actuar como un donador de electrones blando, vía el azufre o como un donador duro por coordinación de uno ó los dos oxígenos. Por ello, hay tres formas de coordinación del sulfinato a un centro metálico. También hay compuestos en los cuales el metal está coordinado en forma diferente a dos sulfinatos y otros compuestos en los que el sulfinato actúa como un ligando puente.

Se han reportado complejos sulfinato de níquel(II) con ligandos neutros que tienen átomos de nitrógeno⁵⁻⁸ como 2,2-dipiridilo, fenantrolina y con átomos de fósforo como fosfinas⁹.

En este trabajo de tesis se trató de sintetizar, por otro método, un complejo de níquel con sulfinato y trifenilfosfina, pero se obtuvo el compuesto diacuobis(bencenosulfinato)-níquel(II). Esta nueva ruta de síntesis es diferente a la realizada por Lindner¹, que obtuvo éste compuesto a partir de cloruro de níquel(II) y bencenosulfinato de sodio a reflujo en etanol ó agua.

Por disociación térmica del acuosulfinato de níquel se obtiene el compuesto amarillo cuadrado plano (bis(sulfinato)-níquel(II)) que no había sido reportado anteriormente.

Se sintetizó el bencenosulfinato de lantano(III) debido a que el lantano es un elemento representativo de los lantánidos ya que resultaría novedoso pues, no se encontró en la literatura sulfinatos de tierras raras.

El compuesto sulfinato de mercurio(I) había sido observado anteriormente por otros investigadores¹⁰ al reaccionar ácido bencenosulfinico con nitrato de mercurio(I) en solución acuosa, pero no pudo ser aislado ni caracterizado. Debido a que los compuestos de Hg(I) son muy escasos se decidió buscar un método de aislarlo y poder caracterizarlo. Esto se logró empleando un solvente no acuoso como CCl₄, que evitó la desproporción del Hg(I)

a Hg(II) y Hg metálico. Además el mercurio (I) es uno de los pocos iones que forma enlaces metal-metal en condiciones no muy especiales" y el estudio de estos compuestos es muy importante.

Aparte de los compuestos reportados en esta tesis, se han realizado y están realizándose trabajos por un grupo de investigadores conjuntamente con el asesor y el autor de esta tesis, con los siguientes iones: Ti(IV)^{12} , Hg(II)^{13} , In(III)^{13} , Pt(II)^{14} , Ce(IV)^{13} y Ni(II)^{13} .

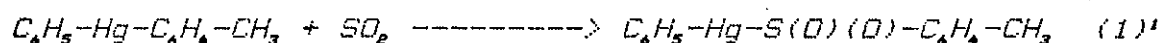
C. PARTE TEORICA

C.1. SINTESIS DE COMPLEJOS CON SULFINATOS

Existen 5 métodos hasta ahora reportados para la síntesis de complejos con sulfinato. Ellos son:

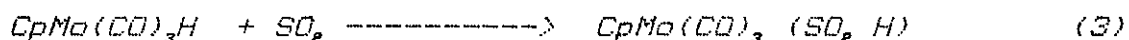
C.1.1. INSERCIÓN DE DIOXIDO DE AZUFRE

En forma análoga a la inserción de CO_2 a un enlace $\text{M}-\text{R}$ que da lugar a la formación de compuestos tipo $\text{M}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$, el SO_2 produce compuestos¹⁵ $\text{M}-\text{O}-\text{S}(\text{O})-\text{R}$ los que se pueden reorganizar a $\text{M}-\text{S}(\text{O})(\text{O})-\text{R}$. Esto se muestra en los 2 ejemplos siguientes:



(R puede ser un grupo alquil ó silil).

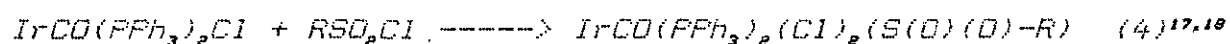
Los complejos hidruro de los metales de transición como $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}$ y $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$, $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$, $\text{Cp}^*=\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) en solución reaccionan con SO_2 y producen una gran variedad de compuestos¹⁶, uno de ellos se muestra en la ecuación 3:



Esta es una reacción de inserción y es el primer compuesto con el ligando SO_2H . En cambio en la reacción análoga con wolframio se obtiene un compuesto diferente: $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{CO})_3(\mu-\text{S}-\text{SO}_2)]_2$ en el cual el SO_2 se une como un ácido de Lewis al grupo puente sulfuro.

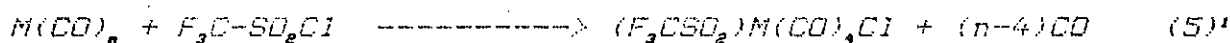
C.1.2. ADICION OXIDATIVA CON CLORURO DE SULFONILO

El cloruro de sulfonilo reacciona con aniones metálicos en bajos estados de oxidación que actúan como bases de Lewis, así como con compuestos organometálicos en los cuales un halógeno esté unido a un metal :



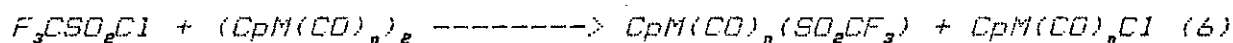
(R puede ser un grupo arilo o alquilo).

También reacciona con carbonilos de los grupos V, VI y VII:



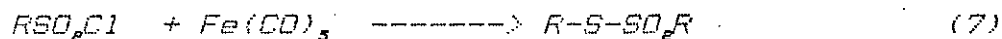
(M=V, Cr, Mo, W, Fe, Ni)

El cloruro de trifluorometilsulfonilo reacciona diferente con compuestos carbonilos dinucleares:



(M= Fe, Ni)

Cuando se emplea tetrametilúrea como solvente se obtiene tiosulfonatos¹⁹ :



La adición oxidativa del RSO_2Cl a complejos de platino en estado de oxidación cero no es muy conveniente²⁰, salvo en el caso de la siguiente reacción:



C.1.3. REACCIONES CON ALQUIL Y ARIL SULFINATOS

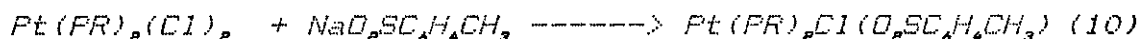
Inicialmente se empleaban los ácidos sulfinicos¹⁰, pero debido a que son inestables, se usan ahora las sales del ácido sulfinico, principalmente las de sodio; las de plata y mercurio con menor frecuencia.

Los mono, bis, tris y tetra sulfinatos¹ se obtienen por la reacción de sales solubles de los metales como cloruro y acetatos con sulfinato de sodio en agua, etanol ó eter entre 25 y 80 C°:



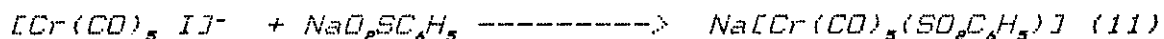
(M=metales con subcapas 3d, 4d y 5d ; R=CH₃ , C₆H₅ , p-CH₃C₆H₄)

Las reacciones con sulfinato de sodio en algunos casos son más convenientes si se llevan a cabo con un catalizador de transferencia de fase²⁰ como Me₄NCl en diclorometano/agua:



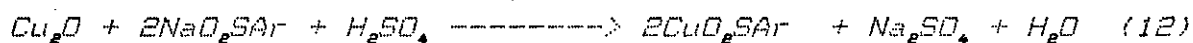
(PR=PMe₂Ph)

Compuestos con metales en bajo estado de oxidación también reaccionan con sulfinato de sodio como en (11)²¹ :



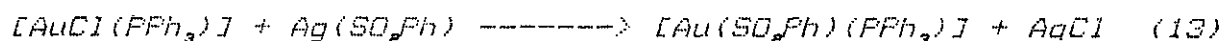
también se ha sintetizado un compuesto análogo con wolframio.

Por reacción de óxidos de los metales en ácido sulfúrico con sulfinato de sodio se han sintetizado también complejos sulfinato²²:



(Ar= bencenosulfinato ó p-toluensulfinato)

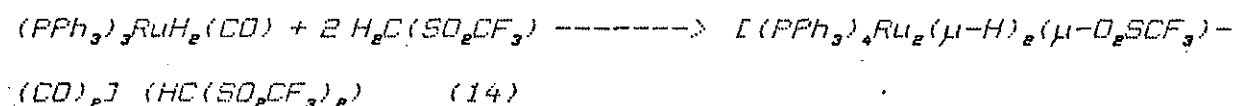
Por una reacción metatética el bencenosulfinato de plata es usado en la síntesis de un complejo sulfinato de oro²³:



El solvente influye mucho en la reacción y los productos que se obtengan son dependientes del medio. Por ejemplo en la síntesis de $Cp_2Zr(D_2SCH_3)_2$ este se obtiene²⁴ en THF, pero si la síntesis se realiza en etanol, se obtiene el compuesto $Zr(D_2SCH_3)_4$. Otro ejemplo, es el compuesto no polar $Mn(TS)_2(en)_2$, que se obtiene por repetidas recritalizaciones del compuesto polar $[Mn(TS)_2(en)_2](TS)$ en THF y etanol²⁵⁻²⁷.

C.1.4. REACCIONES CON BIS(PERFLUORALQUILSULFONIL)ALCANOS

La reacción degradativa de los bis(perfluoralquilsulfonil) alcanos produce un fragmento de CF_3SO_2 que actúa como un ligando puente en dos centros metálicos²⁸:



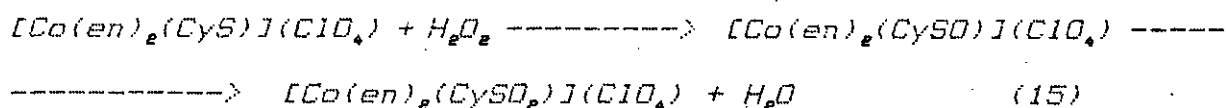
Debido a que estos ácidos recién se han sintetizado, sólo se ha reportado un complejo sulfinato con rutenio.

C.1.5. REACCIONES DE OXIDACION DE TIOLAS, TIOLATOS Y DISULFUROS

Los compuestos de azufre como tioles, tiolatos y disulfuros

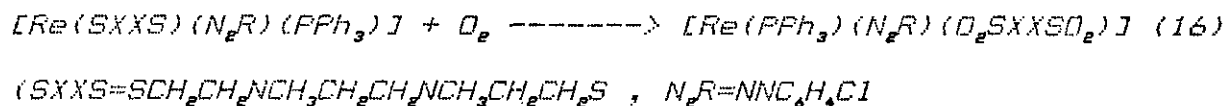
cuando están unidos a centros metálicos se pueden oxidar por el oxígeno del aire o con peróxido de hidrógeno a los respectivos compuestos sulfinatos.

La oxidación del cisteinato de cobalto con peróxido de hidrógeno produce el respectivo sulfenato y un exceso de peróxido produce el complejo sulfinato²⁹⁻³⁰:

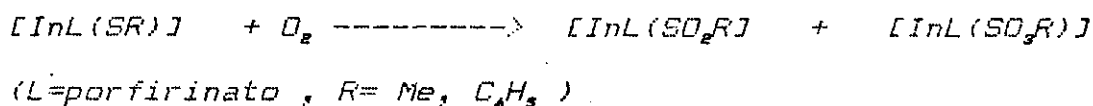


La reacción de disulfuro de bis(2-piridil) con clorato de cobre (II) produce un residuo verde³¹, que por estudios de rayos X se estableció la estructura del bis(2-piridinasulfinato)-cobre(II).

Los sulfuros de Re(I) pueden ser oxidados por el oxígeno del aire³² como en (16):



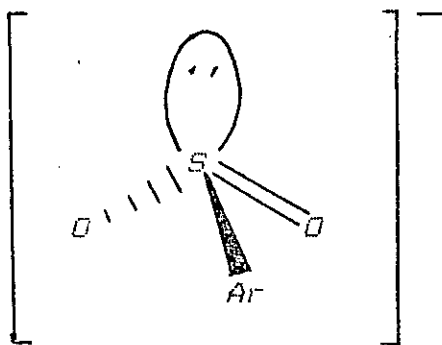
por este método pero a 0°C se obtiene un sulfinato y un sulfonato de In(III)³³:



En la tabla 1 (pg.31) se muestran los compuestos sulfinato reportados en la literatura.

C.2. CARACTERIZACION DE COMPLEJOS CON SULFINATO

El ligando sulfinato⁴⁵⁻⁵⁰ tiene una geometría γ -tetraédrica, estructura pirámide trigonal distorsionada y pertenece al grupo puntual C_s . En el gráfico siguiente se muestra al anión bencenosulfinato:

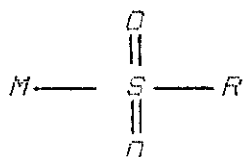


(Ar = C_6H_5)

Las frecuencias de vibración simétrica y antisimétrica del SO_2 en el ligando libre son diferentes a las frecuencias en el ligando coordinado debido a los cambios de simetría. Se observará un corrimiento, desdoblamiento ó el anchamiento de las bandas ó la aparición de nuevas bandas. Cuanto mayor sea la interacción entre el sulfinato y el ligando mayor será el desdoblamiento de las absorciones degeneradas debida a la disminución de la simetría.

C.2.1. CARACTERIZACION DE S-SULFINATOS

El azufre tiene un par de electrones libres en el orbital híbrido sp^3 , los cuales puede donar y así formar los complejos s-sulfinatos:

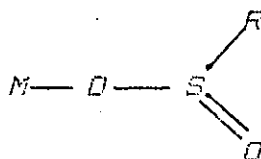


Como este enlace se forma con centros metálicos que tienen un carácter de ácido blando y estos generalmente están en estados de oxidación bajos (tienen alta densidad electrónica), la estabilización del complejo es posible por una retrodonación π debido a que los orbitales d del azufre están energéticamente y geoméricamente disponibles para interactuar con los orbitales d del centro metálico. El enlace dativo $S \rightarrow M$ puede ser explicada tomando en cuenta los orbitales frontera de las dos especies, el HOMO del sulfinato debe estar energéticamente cercano y geoméricamente disponible con el LUMO del metal para conseguir una interacción estable.

En el espectro IR la vibración antisimétrica del estiramiento $S=O$ aparece en el rango de 1250 a 1100 cm^{-1} y la vibración simétrica del estiramiento $S-O$ entre 1100 a 1000 cm^{-1} . Por ejemplo el espectro IR del compuesto $PtBS(PPh_3)_2Cl$ muestra señales a 1205 y 1043 cm^{-1} , ello indica un complejo S -sulfinato y un carácter de ácido blando del platino.

C.2.2. CARACTERIZACION DE O-SULFINATOS

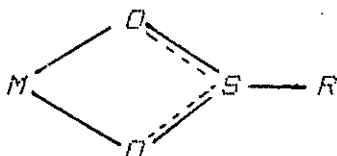
Se denominan O -sulfinatos, si sólo se coordina un oxígeno:



En el espectro IR la vibración de estiramiento antisimétrico S=O ocurre cerca de 1100 cm^{-1} , generalmente entre 1100 y 1050 cm^{-1} , mientras que la vibración S-O-M está corrida hacia números de onda menores (aproximadamente de 100 a 200 cm^{-1}) comparada con la vibración de estiramiento simétrico S-O. Por ejemplo las absorciones en el complejo $[\text{Sn}(\text{BS})_2](\text{CpFe}(\text{CO})_2)_2$ están comprendidas entre $1103\text{--}1088$ y $869\text{--}853\text{ cm}^{-1}$ lo cual indica una coordinación por un sólo átomo de oxígeno.

C.2.3. CARACTERIZACION DE O,O'-SULFINATOS

Si están coordinados por los dos oxígenos se forma un quelato y se trata de un O,O'-sulfinato:



Para obtener estos compuestos se requiere un carácter duro del ión central, debe tener un estado de oxidación alto (baja densidad electrónica).

Las dos vibraciones simétrica y antisimétrica están corridas a números de onda menores (aproximadamente de 10 a 80 cm^{-1}) en comparación a las vibraciones de estiramiento del ligando libre. Generalmente estas vibraciones se observan a valores menores que 1000 cm^{-1} . En la tabla 2 puede verse que el compuesto $\text{Fe}(\text{BS})_2$ absorbe a 948 y 938 cm^{-1} , lo cual indica una

coordinación O,O' y un carácter de ácido duro del hierro(III).

Se debe tener en cuenta, que la caracterización debida a la interpretación de un espectro IR debe ser corroborada por el método de difracción de rayos X.

En la tabla 2 (pg.40) se proporcionan los valores de las bandas IR y los tipos de coordinación asignadas de acuerdo a estos valores.

D. PARTE EXPERIMENTAL

D.1. MATERIALES Y REACTIVOS

MATERIALES

- 4 vasos de 50 ml.
- 1 balón de 50 ml.
- 1 condensador Liebig.
- 1 filtro Buchner.
- 1 desecador con sílica gel.

REACTIVOS (QP)

- Tetracloruro de carbono.
- Etanol.
- Benceno.
- Amoniaco.
- Acido acético.
- $\text{NaO}_2\text{SC}_6\text{H}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Trifenilfosfina.
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Nota. Los solventes fueron purificados por los métodos usuales de destilación.

D.2. SINTESIS DE DIACUOBIS(BENCENOSULFINATO)NIQUEL(II)

Se prepara una suspensión de 0,33g (0,5 mmol) de $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2^{34}$ en 15 ml de CCl_4 . Por otro lado se prepara una solución de 0,20g (1 mmol) de bencenosulfinato de sodio en 5 ml de etanol. Se mezclan los reactantes y se refluja por 5 minutos. Se obtiene un residuo verde 1. Se filtra y lava con etanol y agua.

Color: Verde.

Solubilidad: Insoluble en todos los solventes orgánicos y en agua. Soluble en amoníaco.

Punto de fusión: A 183°C se vuelve amarillo.

Espectro IR: Ver apéndice, tabla 3, pg.41 y 47.

D.3. SINTESIS DE BIS(BENCENOSULFINATO)NIQUEL(II)

Se calienta el compuesto $\text{Ni}(\text{BS}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$ a 190°C por 10 minutos se obtiene un residuo amarillo (2). Se guarda en un desecador con sílica gel al vacío.

Color: Amarillo.

Solubilidad: No se pudo determinar.

Punto de fusión: Mayor de 200°C.

Espectro IR: No se pudo determinar.

D.4. SINTESIS DE ACUOTRIS(BENCENOSULFINATO) LANTANO(III)

Se disuelve 0,36g (0,833 mmol) de nitrato de lantano hexahidratado en agua, por otro lado se disuelve 0,833g (4,165 mmol) de bencenosulfinato de sodio en 5 ml de agua. Se vierte la solución de lantano a la de sulfinato, lentamente con agitación. Inmediatamente se observa la formación de un precipitado blanco 3. Se agrega toda la solución de lantano. Se filtra y lava con agua. Se seca al ambiente.

Color: Blanco.

Solubilidad: Insoluble prácticamente en todos los solventes orgánicos y en agua. Ligeramente soluble en amoniaco, benceno y CCl_4 .

Punto de fusión: Mayor de 200°C.

Espectro IR: Ver apéndice, tabla 3, pg. 42 y 49.

D.5. SINTESIS DE BENCENOSULFINATO DE MERCURIO (I)

Esta síntesis se realiza en un ambiente aislado de la luz solar. Se disuelve 0,35g (0,62 mmol) de nitrato de mercurio(I) en 5 ml de ácido nítrico al 1% y se adiciona 30 ml de CCl_4 y se transfiere a una pera. Por otro lado se disuelve 0,25g (1,25 mmol) de bencenosulfinato de sodio en 5 ml de etanol. Se agrega la solución de sulfinato a la de mercurio con agitación. El producto de reacción se distribuye en las dos fases. Rápidamente

se filtra y se lava con agua- CCl_4 . El residuo blanco 4 se guarda en un desecador.

Color: Blanco.

Solubilidad: Insoluble en todos los solventes orgánicos y en agua. Soluble en amoníaco.

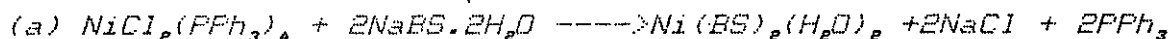
Punto de fusión: 133°C .

Espectro IR: Ver apéndice, tabla 3, pg. 42 y 51.

E. DISCUSION

E.1 COMPLEJO CON NIQUEL

El compuesto 1 de color verde, se obtuvo de acuerdo a la siguiente ecuación química:



es insoluble en todos los solventes orgánicos y en agua, sólo es soluble en amoníaco.

Su espectro IR (pg. 41 y 47) muestra señales en cm^{-1} a 980 y 943, que comparadas con las señales de estiramiento S=O y S-O del bencenosulfinato (pg. 42 y 44), se observa un corrimiento de 41 y 28 cm^{-1} respectivamente; lo cual indica que se trata de un compuesto sulfinato O,O' y también aparecen absorciones debidas a moléculas de agua en 3378 y 1644 cm^{-1} .

Luego de terminar la reacción química para la formación de este compuesto, se procedió a filtrar el residuo obtenido. El análisis químico del filtrado fué positivo para cloruro y trifenilfosfina. El análisis del residuo fué negativo para cloruro y PPh_3 (también en el espectro IR la banda de la vibración F-C(aril) no está presente). Por ello el compuesto 1 debe contener moléculas de bencenosulfinato y agua.

Si tomamos en cuenta la solubilidad, el análisis químico, el color verde y el espectro IR del compuesto obtenido, podría tratarse de un bis(sulfinato)níquel(II) de geometría octaédrica con enlaces O,O'. Como el compuesto no es iónico se requiere la

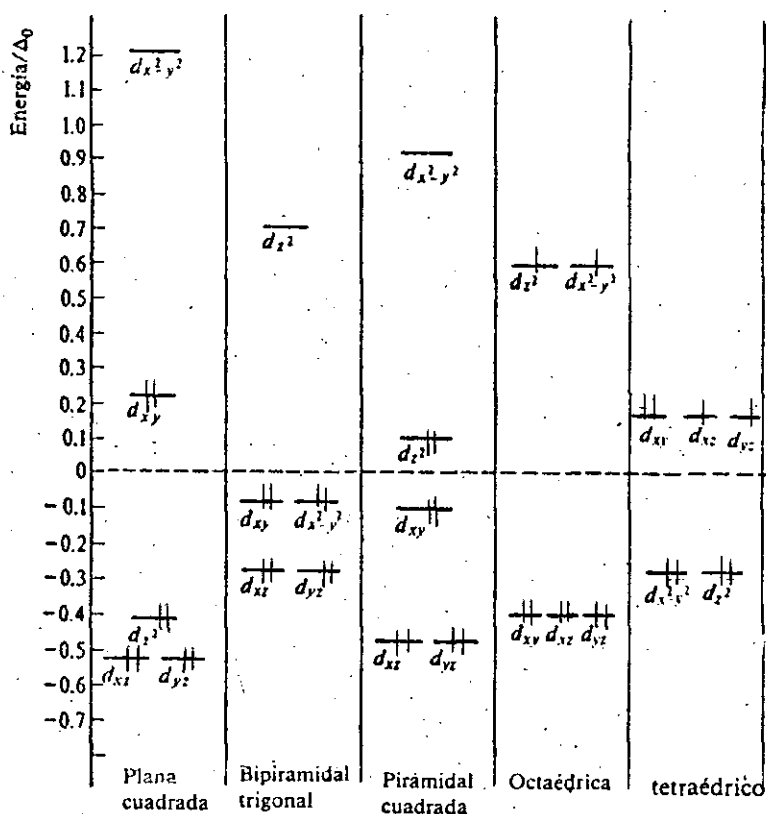
presencia de un grupo neutro que coordine con el níquel, ya que faltan ocupar dos sitios de coordinación. Este es el agua, no la trifenilfosfina debido a que este último crea un campo fuerte y el color del complejo sería diferente. Los complejos Oh de Ni(II) pueden ser de color verde a menos que los ligandos tengan bandas de absorción en el visible ó creen un campo fuerte. Luego el producto de reacción de $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ con NaBS es $\text{Ni}(\text{BS})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$.

Por disociación térmica de este compuesto diacu a 190°C , se obtiene un compuesto amarillo que debe ser $\text{Ni}(\text{BS})_2$. Este compuesto es estable en condiciones anhidras, por su color, debe ser un compuesto cuadrado plano y cada sulfinato está coordinado por los dos oxígenos (O,O'-sulfinato). En contacto con la atmósfera rápidamente se coordinan dos moléculas de agua y se forma nuevamente el compuesto octaédrico diacu 1; debido a esta propiedad no se pudieron realizar las pruebas de solubilidad ni obtener su espectro IR. La coordinación del agua explica porque el compuesto verde (1) es soluble en amoníaco, debido a que el NH_3 desplaza a la molécula del agua y se forma probablemente el compuesto diaminbis(bencenosulfinato)níquel(II).

Las posibilidades de varias formas alternativas del número de coordinación y de estructuras de los compuestos de níquel(II), se pueden explicar debido a que estas formas alternativas están muchas veces energéticamente cercanas al estado basal y esto permite varios pasos fáciles de reacción. Como ejemplos de este comportamiento podemos citar a los compuestos 1, 2, y $[(\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2)]$; el compuesto 1 con $\text{NC}=\delta$ es Oh de alto espín,

$[(\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2)]$ con $\text{NC}=4$ es T_d de alto espín y $\underline{2}$ con $\text{NC}=4$ es cuadrado plano de bajo espín.

En el gráfico siguiente³⁵ podemos apreciar los niveles energéticos de los orbitales d del Ni(II) en campos cristalinos de las simetrías T_d , C_p , Bpt , PC y O_h :



De este gráfico y por consideraciones estéricas se puede explicar la estructura de los compuestos sintetizados. En el compuesto azul³⁴ $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ la geometría T_d con alto espín es favorecida por la voluminosidad de los grupos que sería desestabilizante en un compuesto C_p . En el caso de Ni(BS)_2 la estructura cuadrado plano de bajo espín es favorecida debido a que no hay grupos

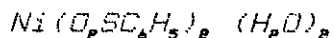
voluminosos y a la mayor EECC comparándolo a una estructura Td .

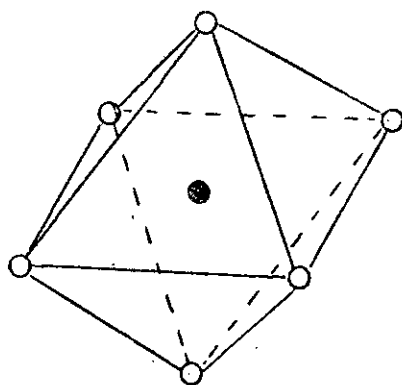
En este gráfico se puede observar que el color amarillo del compuesto $Ni(BS)_2$ se debe a las transiciones electrónicas del nivel d_{xy} a $d_{x^2-y^2}$. En cambio en el compuesto $Ni(BS)_2 \cdot (H_2O)_2$ la geometría Dh es favorecida debido a la formación de 2 enlaces adicionales, aunque disminuya la EECC (comparándolo con el Cp).

El color del compuesto 1 (verde) indica que tiene ligandos (agua y bencenosulfinato) que no ejercen un gran efecto de campo cristalino, por ello los niveles dz^2 y dx^2-y^2 no están energéticamente tan altos en energía y el $10Dq$ es menor que en el caso de 2 y por ello absorbe a mayor longitud de onda.

La reacción del diclorobis(trifenilfosfina)níquel(II) con el sulfinato en etanol/ CCl_4 , probablemente involucra inicialmente la pérdida de dos trifenilfosfina que son reemplazados por el agua, luego la sustitución de los dos cloros (que son removidos como $NaCl$) por sulfinato unidos por un oxígeno y finalmente el rearreglo por coordinación de los dos átomos de oxígeno del sulfinato.

Como resultado se forma el compuesto Dh cis ó trans:

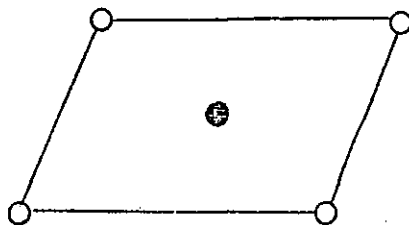
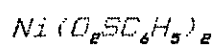




a

El isómero *trans* es más probable debido a que cuando la segunda molécula de agua ingrese sufrirá menos interacciones repulsivas que en el caso de la formación del isómero *cis*.

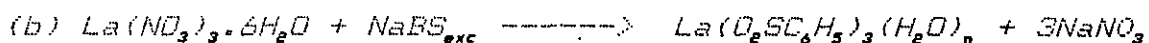
Por disociación térmica del compuesto diacuobis(bencenosulfinato)níquel(II) las moléculas de agua son removidas y se obtiene el compuesto amarillo cuadrado plano:



b

E.2. COMPUESTO DE LANTANO(III)

El compuesto 3 es de color blanco y se sintetizó de acuerdo a la siguiente ecuación química:



3 es poco soluble en CCl_4 y benceno e insoluble en agua y en otros solventes orgánicos. No es muy soluble en amoníaco.

El espectro IR (pg. 42 y 49) muestra absorciones a 991 y 948 cm^{-1} y comparada con las señales de estiramiento SO del bencenosulfinato, se observa un corrimiento de 30 y 23 cm^{-1} respectivamente; lo cual indica que se trata de un complejo O,O' sulfinato. Las bandas de agua cerca a 3400 y 1624 cm^{-1} están presentes y no aparecen señales de nitrato. Luego el compuesto sólo contiene moléculas de agua y bencenosulfinato.

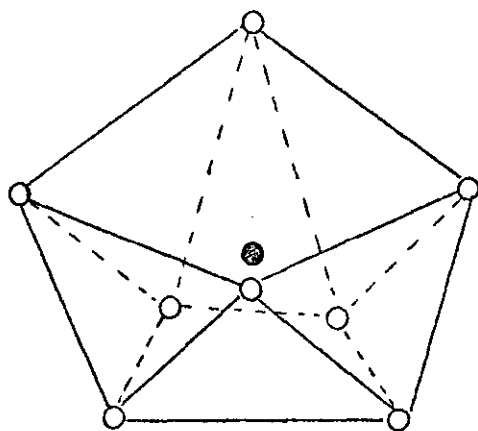
El lantano se comporta como un ácido duro y se une de preferencia con el fluoruro y con ligandos donadores de oxígeno, este último es el caso del bencenosulfinato. La estabilización debida al efecto de campo de los ligandos es pequeña por la ausencia de una fuerte interacción con los orbitales 4f, esto va a reducir la estabilidad pero se ve compensada por un mayor número de enlaces. Esta es la diferencia con los elementos de transición en los que ocurre una fuerte interacción con los orbitales d y esto aunado a un mayor tamaño de los lantánidos es lo que hace que por lo general sus números de coordinación sean mayores que 6. En el caso de los compuestos de lantano, los números de coordinación son mayores que 6, por ejemplo, con los

halogenuros el número de coordinación es 9 con una geometría compleja, en el compuesto $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ el NC=8 y la geometría es antiprisma cuadrado distorcionado, en el nitrato de lantano $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (complejo de partida) el NC=11 y la geometría compleja. La baja estabilidad de los complejos lantánidos se puede incrementar por medio del efecto quelato. La quelación invariablemente lleva a una mayor estabilidad con respecto a la disociación de las especies comparado a la formación de complejos no quelatantes con los mismo átomos donadores. Esto es lo que ha ocurrido en nuestro caso, ya que el bencenosulfinato se une por los dos oxígenos al lantano.

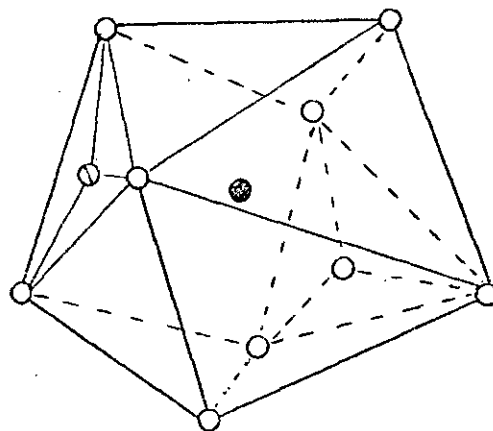
El compuesto debe contener 3 moléculas de sulfinato con lo que se logra la neutralidad debido a que el compuesto no es iónico. Además debe contener moléculas de agua ya que en general los compuestos de lantano tienden a la hidratación²⁶ para lograr mayor estabilidad, posiblemente no deben tener muchas moléculas de agua ya que el compuesto es insoluble en agua. Como el número de coordinación usual de compuestos análogos a sulfinatos de lantano es 8 y 10, es de esperar que el lantano esté coordinado a dos moléculas de agua en una probable geometría antiprisma cuadrado distorsionado y si fuera 10 la geometría sería dodecaedro con dos sombreros. Es necesario aclarar que no se descartan otros números de coordinación u otras geometrías. Este problema puede ser resuelto sólo al determinar la estructura cristalina por difracción de rayos X.

El compuesto es:

$\text{La}(\text{O}_2\text{SC}_2\text{H}_5)_n (\text{H}_2\text{O})_n$ (n bien puede ser 2 ó 4 y la geometría (c) antiprisma cuadrado distorsionado ó (d) un dodecaedro con dos sombreros, respectivamente). Es muy probable que las moléculas de agua estén presentes entre los ligandos sulfinato para minimizar las repulsiones electrónicas entre aniones.



c



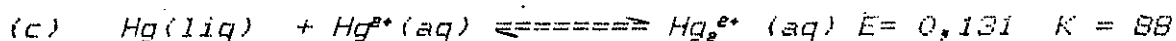
d

E.3. COMPUESTO DE MERCURIO (I)

El ión dinuclear Hg_2^{+2} que forma un enlace metal metal¹¹, es único debido a su estabilidad en solución acuosa ácida y en ausencia de fuertes ligandos coordinantes. Existen pocos compuestos con este ión.

Sólo ha habido un reporte de síntesis de este compuesto con ácido sulfínico¹⁰, pero el producto se desproporciona a Hg y

Hg(II), ello es posible explicar por el valor del potencial y la constantes de equilibrio de la reacción siguiente³⁷:



La constante de equilibrio (c) indica que el Hg(I) es estable a la desproporción, pero sólo ligeramente. Por ello, cualquier sustancia que reduzca la actividad del Hg(II) (por precipitación o acomplejamiento) y que sea más favorable que la reacción (c) ocasionará la desproporción del Hg(I). Como hay muchos reactivos que tienen esta reactividad, los compuestos estables de Hg(I) son pocos. El bencenosulfinato forma un compuesto insoluble con Hg(II) y por ello la desproporción ocurre en solución acuosa.

En este trabajo de tesis, la síntesis se realizó aislando la reacción de la acción de la luz solar y los solventes empleados fueron ácido nítrico al 1%, etanol (estos dos en cantidades muy pequeñas) y CCl_4 (en gran proporción). Con esto se pudo separar, como una suspensión el producto de reacción en dos fases; una acuosa y otra no acuosa (en las que es insoluble), sin que ocurra la desproporción de Hg(I). No ha ocurrido la desproporción debido a que :

Primero; el potencial redox de la ecuación (c) es para soluciones acuosas, en cambio, para soluciones no acuosas debido a la diferencia de las energías de solvatación el valor del potencial redox varía considerablemente, de tal modo que la formación de Hg y Hg(II) no sea posible.

Segundo; el comportamiento químico de los reactantes varía con

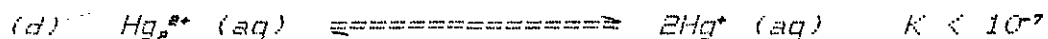
el solvente empleado, por ello es posible que ocurran reacciones diferentes en CCl_4 y en H_2O .

Tercero; la reacción del sulfinato con el Hg(I) es rápida (ocurre antes que reaccione con el Hg(II)), así también, la precipitación del compuesto de Hg(I) debe ser inmediata de acuerdo a lo observado. Estos dos factores van a evitar la desproporción y van a favorecer la formación del producto deseado.

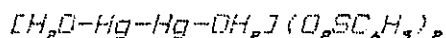
El espectro IR (pg. 42 y 51) no muestra corrimientos significativos de las bandas respecto al sulfinato, esto indica que se trata de un compuesto iónico. Las bandas cerca a 3400 y 1613 cm^{-1} indican una coordinación del agua al mercurio similar al compuesto de nitrato. No se observan las bandas características del nitrato.

El compuesto es insoluble en todos los solventes orgánicos y en agua. Es soluble en amoníaco.

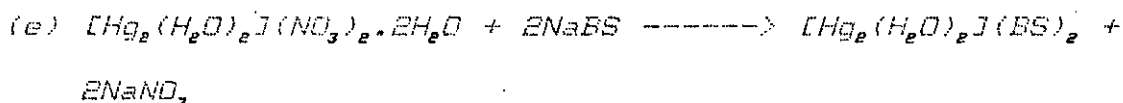
La estructura debe ser similar a la del nitrato de mercurio²⁸, lineal con enlace Hg-Hg debido a que, la disociación del ión mercurio(I) es pequeña:



el anión esta conformado por 2 moléculas de sulfinato con carga -2.



La ecuación química de la síntesis de 4 es:



F. CONCLUSIONES

1.- El ligando bencenosulfinato no es un ligando fuerte, produce un campo cristalino moderado y en la serie espectroquímica debe estar localizado en la parte más débil de la serie con respecto al ligando acuo.

Coordinado vía el azufre se comporta como una base blanda, vía los dos oxígenos como una base dura.

2.- El Hg(I) es un ácido blando, pero como está en el reactivo de partida coordinado al agua que es una base dura sufre el proceso de simbiosis, por ello el ión resultante, interaccionará con una base dura y esta interacción es esencialmente iónica.

El solvente tetracloruro de carbono y la formación de un precipitado insoluble (4) no favorecen la desproporción del Hg(I).

3.- El níquel(II) es un ácido moderado. Cuando forma el compuesto amarillo cuadrado plano $Ni(BS)_2$ y el compuesto octaédrico $Ni(BS)_2 \cdot (H_2O)_2$, el sulfinato se coordina por O,O'. En los dos compuestos, los enlaces son esencialmente covalentes.

4.- El compuesto $Ni(BS)_2$ absorbe ávidamente moléculas de agua, que coordinan con el níquel.

5.- El gran tamaño del ión lantano y el efecto quelato, favorecen la formación del complejo acuotris(bencenosulfinato)lantano(III) con número de coordinación mayor que 6.

El lantano (III) es un ácido duro, los enlaces en el complejo O,O'-sulfinato tienen un moderado carácter covalente y una interacción electrostática predominante.

6.- El espectro IR del sulfinato de lantano (tierra rara) muestra señales más intensas comparándolo con el ligando libre y los complejos con metales de transición; ello no indica que el enlace covalente del lantano (tierra rara) es mucho más fuerte que el enlace covalente del níquel (metal de transición), sino que, en el compuesto de lantano hay más ligandos sulfinato que en los otros compuestos.

7.- Es posible aprovechar que el compuesto $\text{NiCl}_2(\text{PFh}_3)_2$ (inestable en solventes donadores de electrones) reaccione con el sulfinato o con otros ligandos para sintetizar rápidamente compuestos de níquel.

G. RECOMENDACIONES

La síntesis del complejo de níquel se debe realizar con muy poca cantidad de alcohol. El lavado es muy importante, es recomendable realizarlo con una mezcla de etanol-agua para remover los residuos de reactivos y productos como NaCl.

La síntesis del sulfinato de lantano no presenta muchos problemas. No debe realizarse en un medio muy ácido ni en un medio alcalino. Se debe usar un exceso de sulfinato para lograr la sustitución completa de los nitratos.

El sulfinato de mercurio es el compuesto más difícil de sintetizar debido a que hay muchos factores que se deben tomar en cuenta. La síntesis es mejor realizarla en ausencia de luz solar porque ella puede causar la desproporción de Hg(I) . El nitrato de mercurio(I) es estable sólo en medio ácido y es conveniente disolverlo en una muy pequeña cantidad de ácido nítrico al 1%. Se debe evitar todo calentamiento que pueda llevar a la descomposición del producto. Es muy importante aislar el compuesto de sulfinato rápido, ya que si se mantiene en solución, puede ocurrir la reacción no deseable de desproporción.

Los compuestos sintetizados son insolubles en solventes orgánicos, por ello es necesario registrarlos en pastillas de KBr para caracterizarlos por espectroscopía infrarroja.

H. APENDICE

TABLA 1

SULFINATO COMPLEJOS REPORTADOS EN LA LITERATURA QUIMICA

(ver notas 3 - 5)

Ti, Zr, Hf

Ti: $(RS)_2 Cp_2$, Cl $RS Cp_2$, $(BS)_2 Cp_2$ ³⁹

Zr: $(RS)_4$, $(RS)_2 Cp_2$ ⁸⁹

Hf:

V, Nb, Ta

V: $(RS)_3$, RFS Cl , RFS $(CO)_4$ Cl .

Nb:

Ta:

Cr, Mo, W

Cr: RFS Cl , RFS $(CO)_4$ Cl , $(RS)_3$, $(TS)_2 (H_2O)_2$, $[Na] BS (CO)_5$ ²¹

Mo: RFS Cl , RFS $(CO)_4$ Cl , $(RFS)_2$, RS $Cp-(CO)_3$.

W : $[Na] (BS)_2 (CO)_5$ ¹⁹ , RFS Cl , RFS $(CO)_4$ Cl .

Mn, Tc, Fe

Mn: $(TS)_2$, $(TS)_2 (H_2O)_2$, $(TS)_2 bipi^5$, RS $(CO)_3 bipi$, RS $(CO)_2 PPh_3$,

B-CH₂-S $(CO)_3 Pi$, RS $(CO)_3$, $(TS)_2(en)_2$, RFS $(CO)_5$,

R(alque)S $(CO)_5$.

Tc:

Re: RS $(CO)_5$, R(alque)S $(CO)_5$, SXXNMeXXNMeXXS N₂C₆H₄-o-Cl ³²

PR₃ , RFS $(CO)_5$.

Fe, Ru, Os

Fe: RFS Cl¹ , RF $(CO)_4$ Cl¹ , $(bipi)_2$, $[RFS]_2$ ³ , $(bipi)_2(Cl)_2$, $[RFS]_2$ ⁵

(phen)₂ Cl [RFS], (TS)₂ bipi⁴, (TS)₂ (bipi)₂⁴, (TS)₂, (RFS)₂,
RS (CO)₂ Cp, RFS (CO)₂ Cp, (RS)₃, (TS)₂/(BS)₂ (H₂O)₂²⁵, (bipi)₃,
[RS]₂⁴, RFS (CO)₄ Cl, RFS (THF)₂ Cl, TS Cl, porfirinato
RS/BS⁴⁴.

Ru:

Os:

Co, Rh, Ir

Co: RFS Cl, (bipi)₂(Cl)₂[RFS], (TS)₂ (H₂O)₂, (TS)₂(bipi)₂⁵, (TS)₂,
(TS)₂ bipi⁵, (bipi)₃ [TS]₂⁵, RFS (CO)₃ PR₃, RS Salen (H₂O)₃,
BS Salen H₂O, [Na] RS/BS/BCH₂S/TS/ClBS (CN)₃,
RS pi (dmgH)₂, BS (dmgH)₂ pi, SO₂XXNH₂ (en)₂ [ClO₄]₂^{40,41},
H₂NCH(COO)CH₂SO₂ (en)₂ [ClO₄]₂^{40,41}, RS(dmgh)₂, BS/TS NH₃.

Rh:

Ir: TS CO (PR₃)₂(Cl)₂, BS Cl CH₃CN (PR₃)₂ (PF₆)₂, MeOBS CH₃CN
(PR₃)₂, (BS)₂ NH₂C₄H₄CH₃.

Ni, Pd, Pt

Ni: TS Cl, (TS)₂(bipi)₂, RF/TS(bipi)₂ (Cl), (RFS)₂, (TS)₂,
(BS)₂(H₂O)₂, (TS)₂(H₂O)₂, (BS)₂ (H₂O)₂³⁴, (BS)₂ (PPh₃)₂⁹, BS (PPh₃)
Cp⁹, (RFS)₂ (bipi)₂⁵, TS (phen)₂ [Cl]₂⁵, RFS CO Cp, (RFS)₂
(THF)₂, RFS (CO)₄ Cl, RFS Cl, bismercaptostilbeno-1-sulfinato
Pd: (BS)₂ (H₂O)₂, BS Cl(pi)₂, [Na] (BS)₂ Cl (H₂O)₂,
[Li]₂(BS)₂(Cl)₂, [Na] (RS)₂ Cl H₂O, [AsPPh₄](BS)₂(Cl)₄,
TS Cl, SXXXXS dppe⁴³.
Pt: TS/BS/RS/ClBS/MeOBS/NO₂BS Cl (PR₃)₂²⁰, (TS Cl PR₃)₂,
TS (Cl)₂ (PR₃)₂, (TS SnCl₃ PET₃)₂, RS/TS (PR₃)₂ (PF₆)₂²⁰,
RS CH₃CN (PR₃)₂ (PF₆)₂²⁰.

Cu, Ag, Au

Cu(II): $(TS)_2 (H_2O)_2$, $(TS)_2 (H_2O)_4$, $(TS)_2 \text{bipi}^{42}$, $(TS)_2 (\text{bipi})_2^{42}$,
 $(\text{bipi})_2 [RS]_2^{42}$, $BS (PR_3)_2$, $(2\text{-py-SO}_2)_2$.

Cu(I): TS , BS .

Ag: BS , $BS (H_2O)_n$, $BS (PR_3)_2$.

Au: $PR_3 RS$, $PR_3 BS$.

Zn, Cd, Hg

Zn: $(RFS)_2$, $RS CH_3$.

Cd: $(TS)_2$, $(TS)_2 (H_2O)_2$.

Hg(II): $(TS)_2^{25}$, $(RS)_2^{25}$, $(RS)_2 / (TS)_2 (H_2O)_2^{25}$, $BS C_6F_5$, BCH_2S
 $CH_2C_6H_5$.

Al, Ga, In, Tl

Al: $(RS)_3$ (polimero), $(RS)_2 Cl$ (polimero), $(RS)_2 (Cl)_2$.

Ga: $(RS (CH_3)_2)_2$, $(BS (CH_3)_2)_2$, $RS(Me)_2$.

In: $RS (CH_3)_2$, $(RS)_2 (Me)_2$, RS/TS porfirinato²³, $(RS)_3$.

Tl(III): $RS (CH_3)_2$, $TS (Cl)_2$.

Tl(I): TS .

Si, Ge, Sn, Pb

Si: nota 2.

Ge:

Sn: $(BS)_2$, $(TS)_2$, $(RS (CH_3)_3)_n$, $D_2SCH=CH_2 (CH_2=CH)_3$, $(RS)_2 (CH_3)_2$,
 $(BS)_2 (C_6H_5)_2$, $BS [CpFe(CO)_2]$.

Pb: $(BS)_2$, $(TS)_2$, $RS (CH_3)_3$, $(BS)_2 (C_6H_5)_2$.

Nota 1. No se ha encontrado reportes de sulfinatos de tierras raras.

Nota 2. No se ha revisado compuestos con silicio.

Nota 3. Los compuestos que no tienen referencia se pueden encontrar en el buen artículo de G. Vitzthum y E. Lindner¹.

Nota 4. Simbolos:

PR_3 = fosfina (R puede ser Ph, Me, Et)

$X = CH_2$

salen = N,N'-etilenbis(salicilideniminato)

dmgH = dimetilglioximato

Cp = ciclopentadienilo

$RS = RSO_2^-$ (R = Me, Et ó Pr)

$RFS = F_3CSO_2^-$

$BS = C_6H_5-SO_2^-$

$TS = p-CH_3-C_6H_4-SO_2^-$

$ClBS = p-Cl-C_6H_4-SO_2^-$

$BCH_2S = C_6H_5-CH_2-SO_2^-$

$MeOBS = Me-O-C_6H_4-SO_2^-$

$NO_2BS = p-NO_2-C_6H_4-SO_2^-$

$R(\text{alquen})S = H_2C=CH-C(CH_3)_2SO_2^-$

Nota 5: Entre comas se indican los ligandos. Cuando un ión está entre corchetes significa que el compuesto es iónico.

Ej. Cr : [Na] BS (CO)₃, se debe leer como [Na][Cr(CO)₃ BS]

Fe: (bipi)₃ [RS]₂, se debe leer como [Fe(bipi)₃] [RS]₂

TABLA 2

BANDAS IR Y COORDINACION DE COMPLEJOS SULFINATO

<u>COMPLEJO</u>	<u>SEÑAL (cm⁻¹)</u>	<u>COORDINACION</u>	<u>REF</u>
Ag BS	1031 , 959	O,O'	23
Cu(PPh ₃) ₂ BS	1020,1018, 964	O,O'	1
Pb (BS) ₂	991 , 932	O,O'	1
Mn BS (CO) ₃ Py	1020,1013,958	O,O'	1
V(BS) ₃	943, 925	O,O'	24
Cr(BS) ₃	967,945, 925	O,O'	24
Fe(BS) ₃	948, 938	O,O'	24
Au BS PPh ₃	1235 , 1049	S	23
Na[Cr(CO) ₃ BS]	1110,1102,1015,1001	S	21
Pd(BS) ₂ (H ₂ O) ₂	1195,1103,1057	S	1
[Co(CN) ₅ BS] ²⁻	1200 , 1040	S	1
[Sn(BS) ₂] [FeCp(CO) ₂] ₂	1103,1088,869,853	O	1

TABLA 3

ESPECTROS INFRARROJO DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

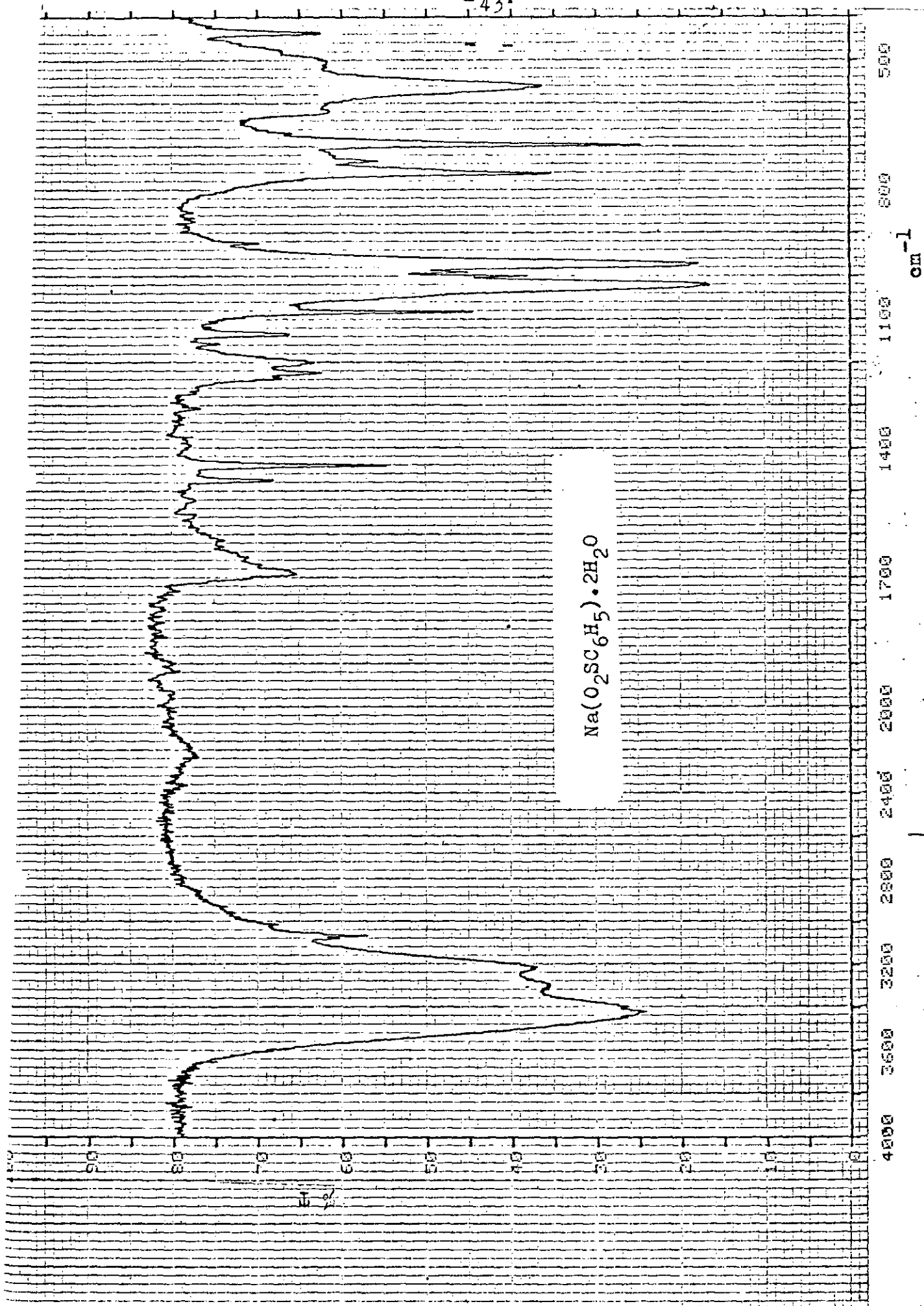
(Espectros registrados en KBr con un espectrofotómetro infrarrojo Perkin-Elmer modelo 882.)

<u>número de onda /cm⁻¹</u>	<u>característica</u>	<u>asignación</u>
3.1	Na(O₂SC₆H₅). 2 H₂O	
3416	a	est. O-H (H ₂ O)
3060	d	est. H-C _{aril}
1690	m	def. HOH
1473	d, i	est. C=C _{aril}
1439	m, i	est. C=C _{aril}
1082	m, i	est. S-C _{aril}
1021	mf	est. as. S=O
971	mf	est. s. S-O
762	f	def. H-C _{aril}
696	f	def. H-C _{aril}
559	f	def. OSO
3.2	NiCl₂(P(C₆H₅)₃)₂	
3400	a	est. O-H (H ₂ O)
3051	d	est. H-C _{aril}
1480	m, i	est. C=C _{aril}
1432	f, i	est. C=C _{aril}
1095	m, i	est. P-C _{aril}
745	f, i	def. H-C _{aril}
692	f, i	def. H-C _{aril}
521	m, i	est. Ni-Cl
499	m, i	est. Ni-Cl
3.3	Ni(O₂SC₆H₅)₂(H₂O)₂	
3378	a	est. O-H (H ₂ O)
3059	d	est. H-C _{aril}
1644	d, a	def. HOH
1479	d	est. C=C _{aril}
1440	m, i	est. C=C _{aril}
1090	d, i	est. S-C _{aril}
980	mf	est. S=O
943	mf	est. S-O
747	m	def. H-C _{aril}
693	m	def. H-C _{aril}
540	m	def. OSO

<u>número de onda /cm⁻¹</u>	<u>característica</u>	<u>asignación</u>
3.4	$\text{La}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	
3382	a	est. O-H (H_2O)
3055	d, i	est. H-C _{aril}
1624	m	def. HDH
1473	d, i	est. C=C _{aril}
1440	m, i	est. C=C _{aril}
1089	m, i	est. S-C _{aril}
991	mf	est. S=O
948	mf	est. S-O
746	f, i	def. H-C _{aril}
697	f	def. H-C _{aril}
582	f, i	def. OSO

3.5	$[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2$	
3448	f, a	est. O-H (H_2O)
3055	md	est. H-C _{aril}
1613	m, a	def. HDH
1472	d, i	est. C=C _{aril}
1440	m, i	est. C=C _{aril}
1082	m, i	est. S-C _{aril}
1020	mf	est. S=O
966	mf	est. S-O
753	m, i	def. H-C _{aril}
696	m, i	def. H-C _{aril}
575	m	def. OSO

<u>Término</u>	<u>Inicial</u>
estiramiento	est.
deformación	def.
antisimétrico	as.
simétrico	s.
ancha	a
débil	d
mediana	m
fuerte	f
intensa	i
muy débil	md
muy fuerte	mf



Na(O2SC6H5)·2H2O

MODEL 882

PEAK THRESHOLD =

E. 00XT

PEAK THRESHOLD =

E. 00XT

DATE 03/04/91

CM-1

KT

CM-1

KT

Na(O₂SC₆H₅).2H₂O

3383.0

3.0

374.0

77.04

SAMPLE

3382.0

3.0

762.0

35.18

1% KBr

3357.0

3.7

733.0

55.45

OPERATOR Nadia Gamboa F.

3350.0

3.0

690.0

24.78

RANGE 4000.0 TO 400.0 CM-1

3319.0

3.8

553.0

36.28

SLIT PROGRAM 3

3247.0

3.7

436.0

62.28

FILTER 1

3216.0

3.4

ORD 0.00 TO 100.00 XT

3200.0

3.6

CHART 0.5

3060.0

5.6

2486.0

3.9

2341.0

3.0

2202.0

3.6

2012.0

3.9

1915.0

3.0

1868.0

3.0

1815.0

3.0

1803.0

3.0

1774.0

3.0

1730.0

3.0

1690.0

3.0

1601.0

3.0

1473.0

3.0

1439.0

3.4

1373.0

3.0

1307.0

3.0

1287.0

3.0

1223.0

3.0

1199.0

3.0

1157.0

3.4

1133.0

3.0

1082.0

3.4

1021.0

3.0

999.0

3.0

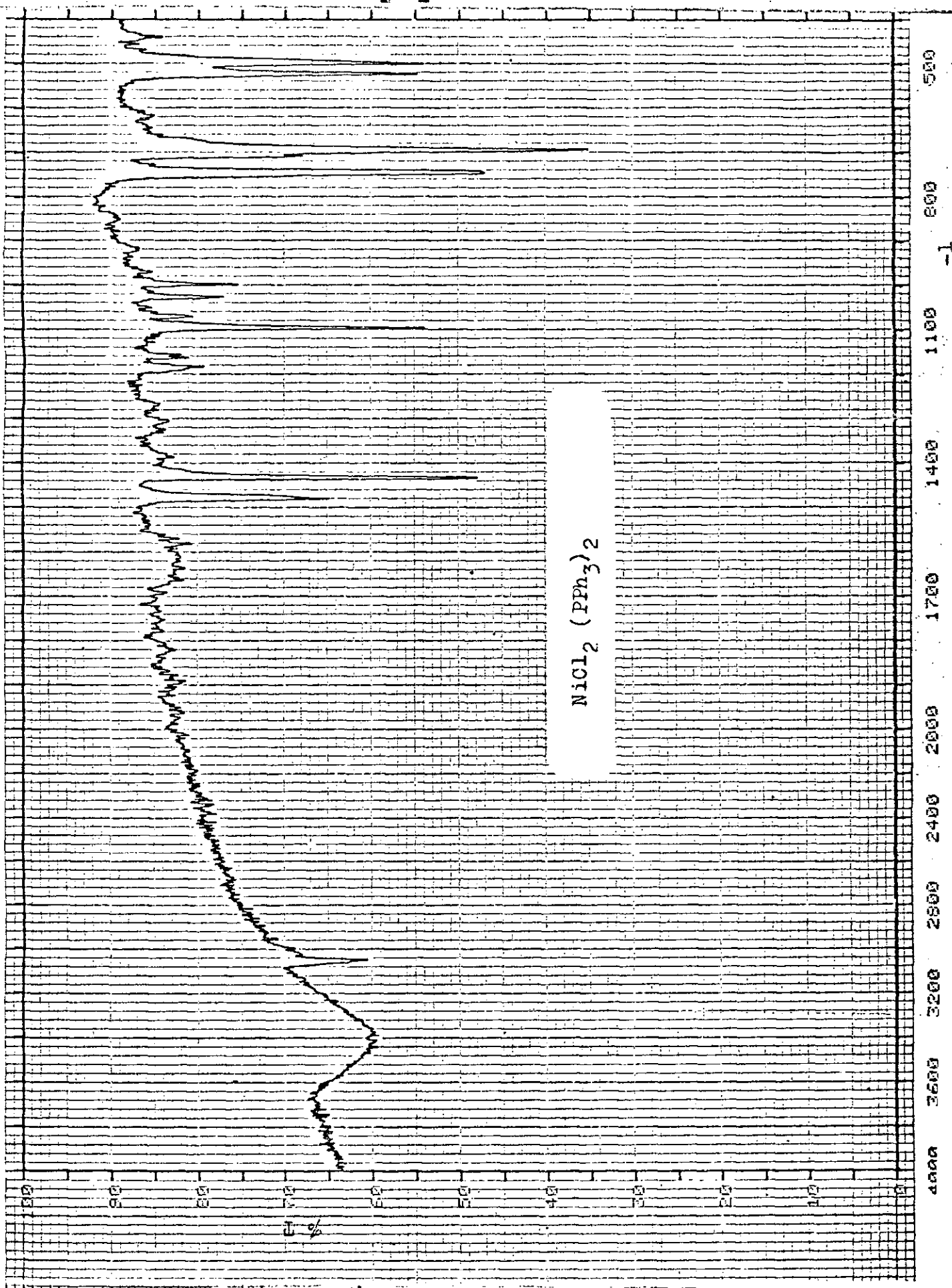
971.0

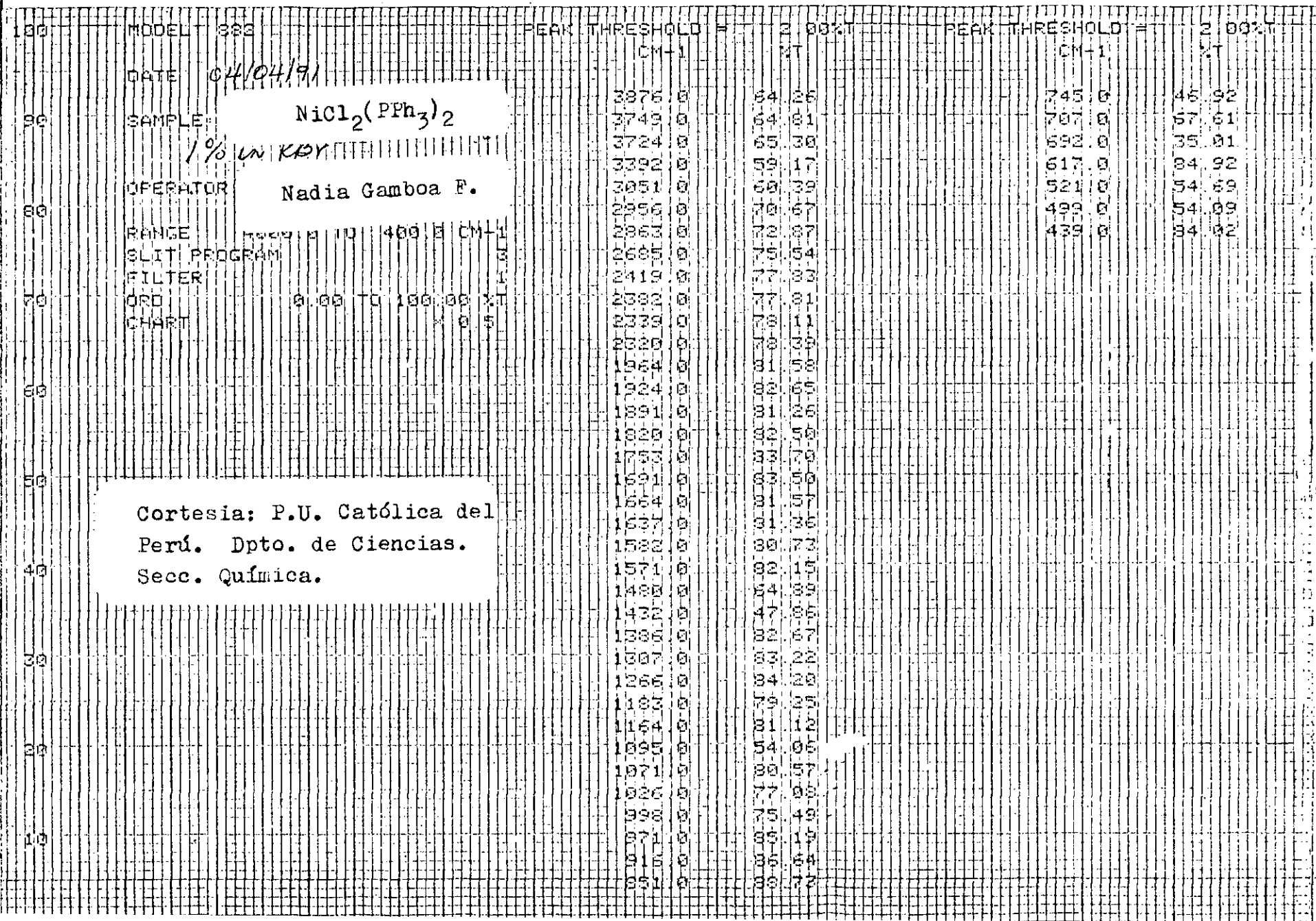
3.0

924.0

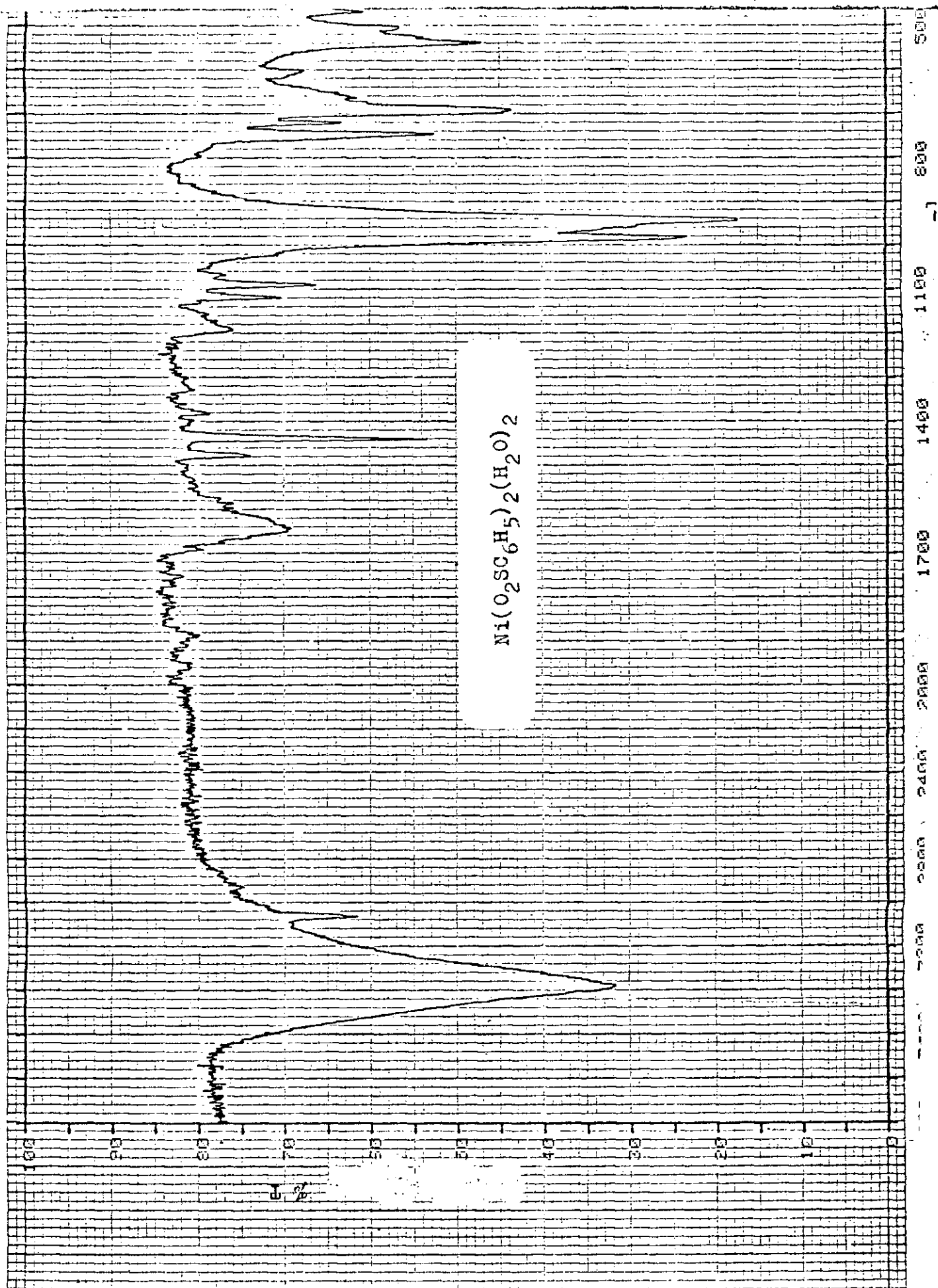
3.0

Cortesía: P.U. Católica del
Perú. Dpto. de Ciencias.
Secc. Química.





Cortesía: P.U. Católica del
Perú. Dpto. de Ciencias.
Secc. Química.





MODEL 382

DATE 10/02/01

SAMPLE $\text{Ni}(\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2$

1% in KBr

OPERATOR

Nadia Gamba F.

RANGE 4000.0 TO 400.0 cm^{-1}

SPLIT PROGRAM

FILTER

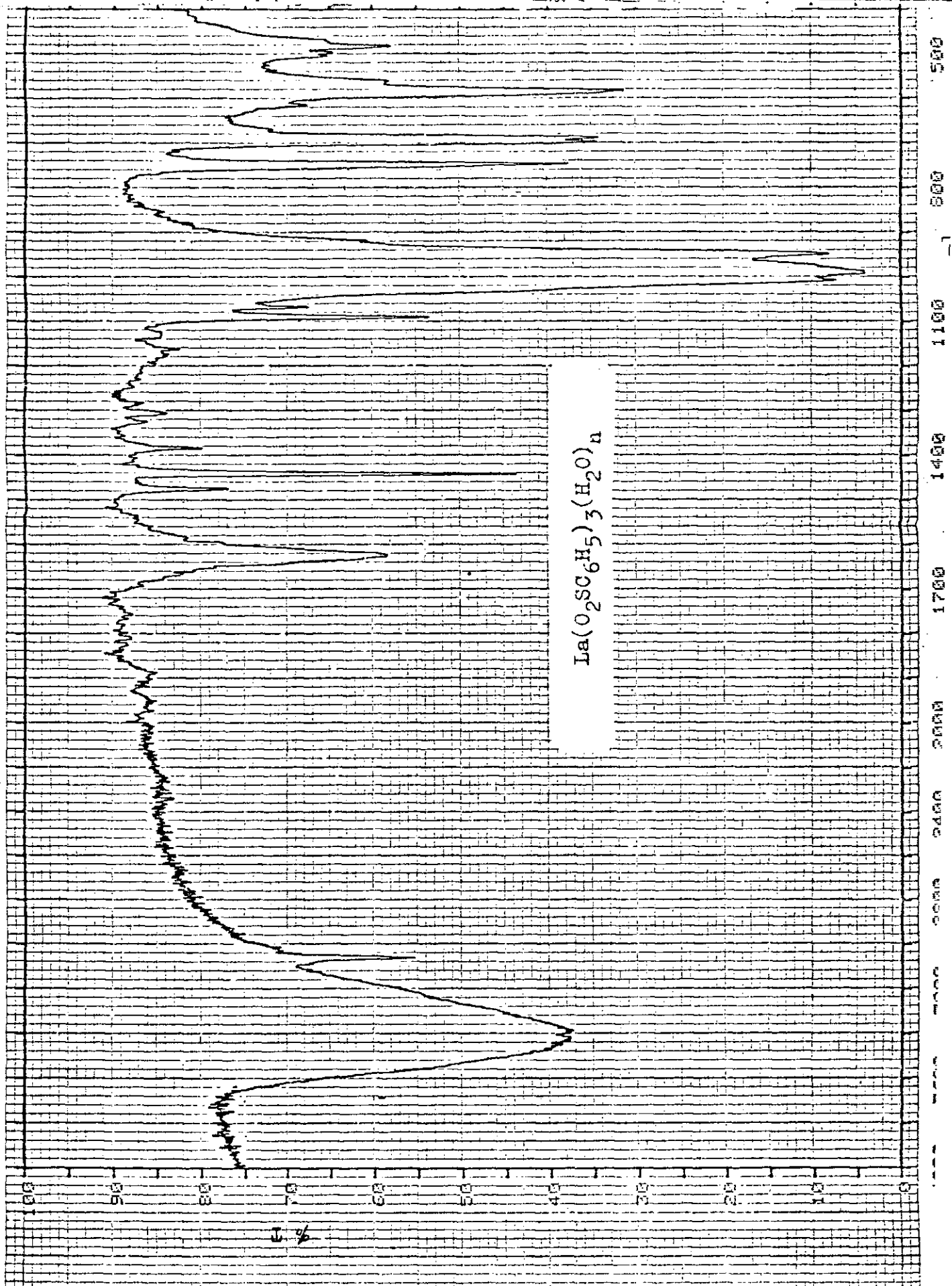
ORD

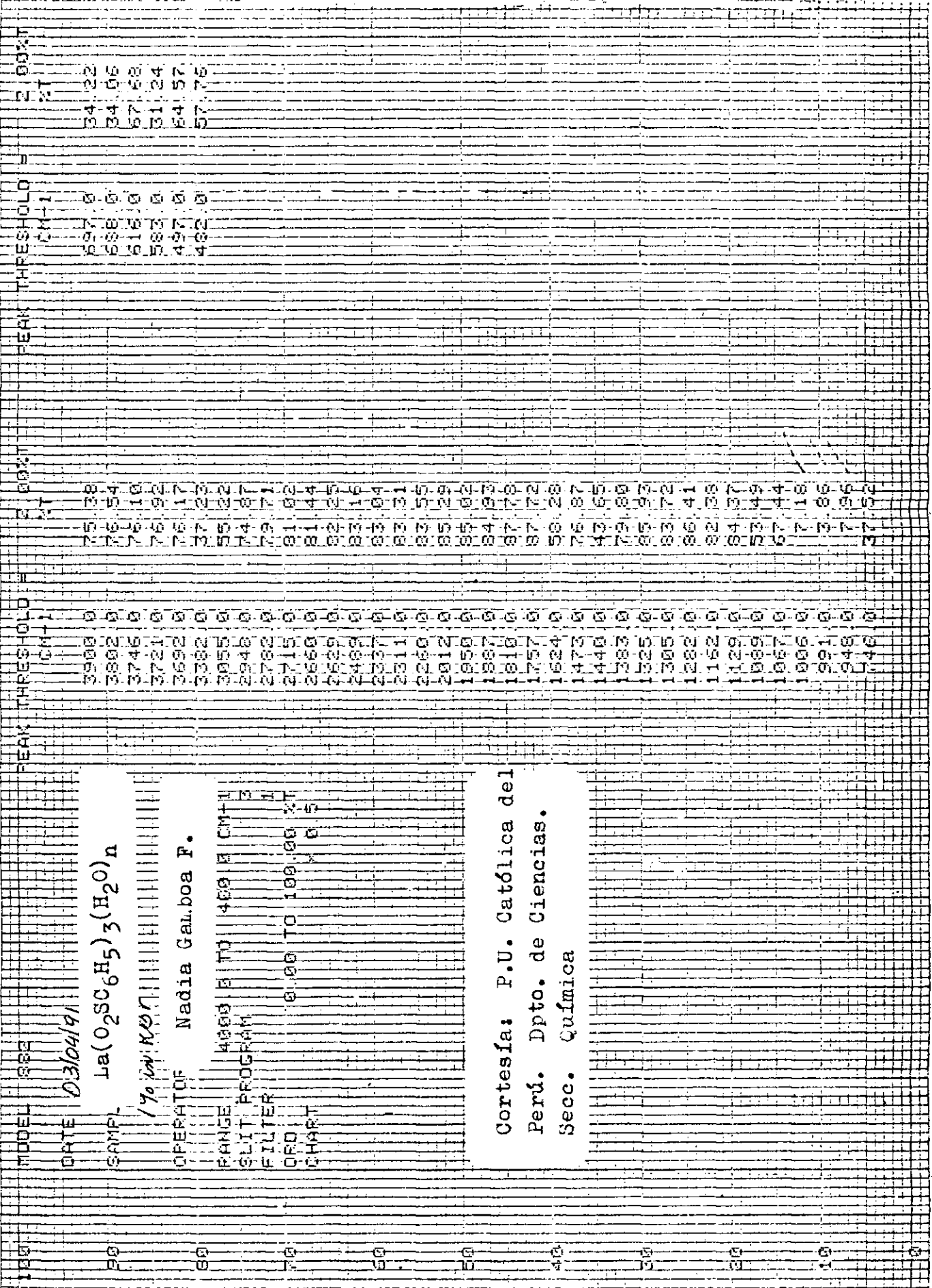
CHART

0.00 TO 100.00 μm
X 0.5

Cortesía: P.U. Católica del
Perú. Dpto. de Ciencias.
Sec. Química.

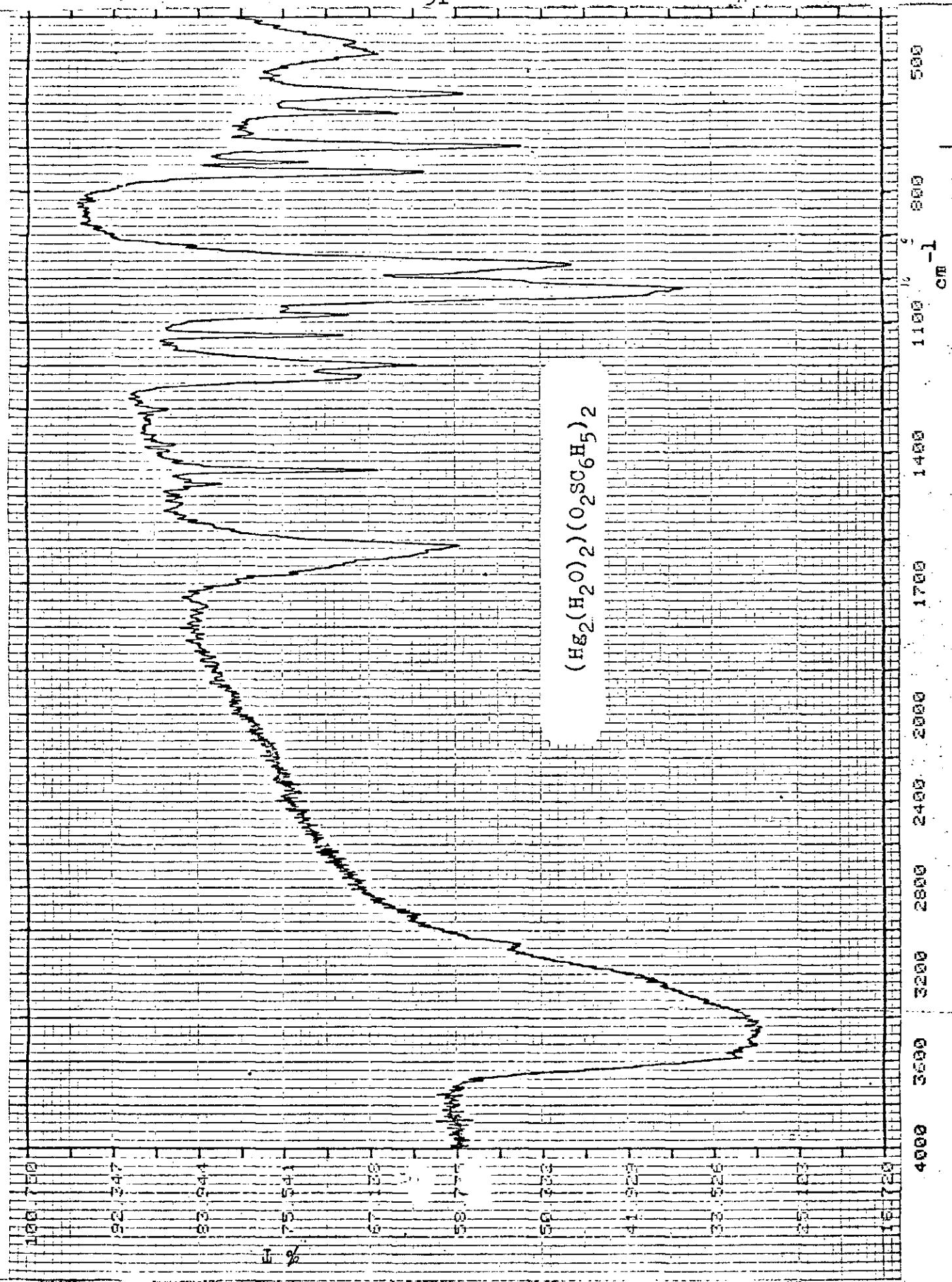
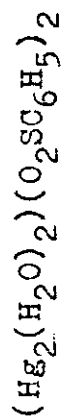
PEAK	THRESHOLD	CM-1	PEAK	THRESHOLD	CM-1
2975	0	0	2975	0	0
2925	0	0	2925	0	0
2875	0	0	2875	0	0
2825	0	0	2825	0	0
2775	0	0	2775	0	0
2725	0	0	2725	0	0
2675	0	0	2675	0	0
2625	0	0	2625	0	0
2575	0	0	2575	0	0
2525	0	0	2525	0	0
2475	0	0	2475	0	0
2425	0	0	2425	0	0
2375	0	0	2375	0	0
2325	0	0	2325	0	0
2275	0	0	2275	0	0
2225	0	0	2225	0	0
2175	0	0	2175	0	0
2125	0	0	2125	0	0
2075	0	0	2075	0	0
2025	0	0	2025	0	0
1975	0	0	1975	0	0
1925	0	0	1925	0	0
1875	0	0	1875	0	0
1825	0	0	1825	0	0
1775	0	0	1775	0	0
1725	0	0	1725	0	0
1675	0	0	1675	0	0
1625	0	0	1625	0	0
1575	0	0	1575	0	0
1525	0	0	1525	0	0
1475	0	0	1475	0	0
1425	0	0	1425	0	0
1375	0	0	1375	0	0
1325	0	0	1325	0	0
1275	0	0	1275	0	0
1225	0	0	1225	0	0
1175	0	0	1175	0	0
1125	0	0	1125	0	0
1075	0	0	1075	0	0
1025	0	0	1025	0	0
975	0	0	975	0	0
925	0	0	925	0	0
875	0	0	875	0	0
825	0	0	825	0	0
775	0	0	775	0	0
725	0	0	725	0	0
675	0	0	675	0	0
625	0	0	625	0	0
575	0	0	575	0	0
525	0	0	525	0	0
475	0	0	475	0	0
425	0	0	425	0	0
375	0	0	375	0	0
325	0	0	325	0	0
275	0	0	275	0	0
225	0	0	225	0	0
175	0	0	175	0	0
125	0	0	125	0	0
75	0	0	75	0	0
25	0	0	25	0	0
0	0	0	0	0	0





150.750	MODEL 333	PEAK THRESHOLD =	1 68%T	PEAK THRESHOLD =	1 68%T
		CH-1	NT	CH-1	NT
DATE 04/04/91					
92.347	SAMPLE (Hg ₂ (H ₂ O) ₂)(O ₂ SC ₆ H ₅) ₂	3988.0	57.32	1754.0	32.88
	1% in n-p	3963.0	57.49	1613.0	58.27
		3911.0	57.83	1517.0	35.41
		3893.0	57.47	1503.0	35.50
83.944	OPERATO Nadia Gamboa F.	3878.0	57.64	1472.0	31.58
		3831.0	57.35	1440.0	66.26
	RANGE 4000.0 TO 400.0 CM-1	3800.0	58.32	1383.0	36.13
	SLIT PROGRAM 3	3755.0	58.05	1301.0	36.79
	FILTER 1	3689.0	56.00	1220.0	67.83
75.541	ORD 16.72 TO 100.75 XT	3585.0	60.00	1197.0	62.56
	CHART 0.5	3440.0	60.00	1128.0	59.61
		3392.0	60.00	1083.0	69.13
67.128		2925.0	62.00	1020.0	36.12
		2853.0	66.75	960.0	47.10
		2793.0	67.00	922.0	38.44
		2703.0	67.00	753.0	61.75
59.735		2630.0	68.25	732.0	73.00
		2606.0	69.37	696.0	32.01
		2605.0	70.11	661.0	78.42
		2603.0	70.10	620.0	64.18
50.332		2605.0	70.20	573.0	73.03
		2500.0	72.10	534.0	76.42
		2430.0	72.00	480.0	56.00
		2397.0	73.10		
		2381.0	74.00		
41.929		2350.0	73.00		
		2320.0	73.00		
		2305.0	74.00		
		2286.0	74.30		
33.526		2193.0	75.00		
		2183.0	75.00		
		2129.0	76.00		
		2111.0	77.10		
25.123		2063.0	77.00		
		1960.0	82.45		
		1810.0	83.47		
16.722					

Cortesía: P.U. Católica del
Perú. Dpto. de Ciencias.
Secc. Química.



I. REFERENCIAS

1. G. Vitzthum y E. Lindner, 1971, Angew. Chem. Internat. Edit.,
10, 315.
2. G.A. Luty y R.E. Sharpe , 1959, Chem. Abstr.,53 ,1271c.
3. W. Stewart, 1953, Chem. Abstr. , 47, 7153a.
4. Y. Tamaru, R. Suzuki, y otros, 1980 , Tetrahedron Lett.,
21,3787.
5. E. Lindner y G. Vitzthum, 1969, Chem. Ber.,102, 4053.
6. *ibid.* 4062.
7. E. Lindner y I-P. Lorenz, 1970, Chem. Ber.,105, 1032.
8. E. Lindner y otros, 1973, Chem. Ber. , 106, 211.
9. A. Anaya Pajuelo, 1974, Tesis de Maestro en Ciencias Químicas,
"Síntesis y Estudio Estructural de Derivados Organometálicos
Mixtos de Niquel", Universidad Nacional Autónoma de México.
10. J.B. Dubsky y E. Dravec,1937, Chem. Abstr. ,31, 7858.
11. W.R. Mason, 1983, Inorg. Chem.,22, 147.
12. A.Coiz, M.Ceroni, A.Anaya y R.P. Korswagen . En preparación.
13. M.Ceroni y A. Anaya. En imprenta.
14. P. Lopez, M. Ceroni y A. Anaya. En preparación.
15. D.J. Darensbourg y otros, 1988, Inorg. Chem.,27, 4203.
16. G.J. Kubas y otros, 1985, Organometallics, 4, 419.
17. J.P. Collman y W.R. Roper, 1966, J.Am.Chem.Soc.,88, 180.
18. M. Kubota y B. Loeffler, 1972, Inorg. Chem., 11, 469.
19. H. Alper, 1969, Tetrahedron Letts., 16, 1239.

20. M. Kubota y otros, 1962, Inorg. Chem., **21**, 2491.
21. F. Hartman y A. Wofcicki, 1968, Inorg. Chem., **7**, 1504.
22. S.H. Bertz y G. Dadbagh, 1985, Inorg. Chem., **24**, 3488.
23. M.J. Mays y J. Bailey, 1977, J. Chem. Soc. Dalton, 578.
24. E. Lindner y otros, 1970, Chem. Ber., **103**, 3182.
25. E. Lindner y G. Vitzthum, 1970, Angew. Chem. Int. Ed.,
9, 160.
26. E. Lindner y G. Vitzthum, *ibid.* 308.
27. E. Lindner y otros, 1971, Angew. Chem. Int. Ed., **10**, 193.
28. A.R. Siedle y otros, 1986, Inorg. Chem., **25**, 1345.
29. C.P. Sloan y J. Krueger, 1975, Inorg. Chem., **14**, 1481.
30. A. Arnold y M.G. Jackson, 1990, Inorg. Chem., **29**, 3619.
31. L.S. Higashi y otros, 1977, Inorg. Chem., **16**, 310.
32. T. Nicholson y J. Zubieta, 1987, Inorg. Chem., **26**, 2094.
33. P. Cocolios y otros, 1980, J. Chem. Soc. Dalton, 2081.
34. L.M. Venanzi, 1959, J. Chem. Soc., 719.
35. A.G. Sharpe, 1988, "Química Inorgánica", Reverte,
Barcelona, p 539.
36. T. Moeller y otros, 1965, Chem. Reviews, **65**, 1.
37. L.G. Hepler y G.D. Olofsson, 1975, Chem. Reviews, **75**, 585.
38. D. Grdenic, 1956, J. Chem. Soc., 1312.
- 39a. "Comprehensive Organometallic Chemistry", 1982, Pergamon
Press, vol 1, p 717.
- 39b. "Comprehensive Organometallic Chemistry", *ibid.*, vol 8, p867.
- 39c. "Comprehensive Organometallic Chemistry", *ibid.*, vol 3, p377.

40. B.A. Lange y otros, 1976, Inorg.Chem., **15**, 2955.
41. W. Weber y otros, 1986, Inorg.Chem., **25**, 3093.
42. E. Lindner y otros, 1973, Chem. Ber., **106**, 404.
43. P. Diversi y otros, 1980, J.Chem.Soc.Dalton Trans., 1633.
44. P. Coccolios y otros, 1984, J.Chem.Soc. Dalton Trans., 567.
45. S. Braverman y C. Simons, 1968, "Mechanism of reactions of Sulfur Compounds", Intra-Science Research Foundations, Santa Monica, vol 2, p 101.
46. C.J.M. Stirling , 1971, Int. J. Sulfur Chem., (B), **6**, 277.
47. E. Olae, N. Kumeda, 1977, "Organic Chemistry of Sulfur", Plenum Press, New York, capítulo 11.
48. K.K. Andersen, 1979, " Comprehensive Organic Chemistry", D.H.R. Barton y W.D. Ollis, Pergamon Press, Oxford, vol3, p 317.
49. J.L. Kice, 1980, "Adv. Phys. Org. Chem.", **17**, 65.
50. S. Braverman, 1990, "The Chemistry of Sulfinic Acids and Derivatives", John Wiley and Sons, Chichester.